

## СТЕПЕНЬ КОМПЕНСАЦИИ АКЦЕПТОРОВ В ЛЕГИРОВАННОМ БОРОМ НРНТ АЛМАЗЕ В РАЗНЫХ СЕКТОРАХ РОСТА

Д.Д. Приходько, В.О. Тимошенко, С.А. Тарелкин, М.С. Кузнецов, Н.В. Лупарев, В.Д. Бланк

Дмитрий Дмитриевич Приходько (ORCID 0000-0002-6516-6592)\*, Вера Олеговна Тимошенко (ORCID 0009-0006-6137-864X)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., Российская Федерация, 141701

E-mail: dmitrii.prikhodko@phystech.edu\*, timoshenko.vo@phystech.edu

Сергей Александрович Тарелкин (ORCID 0000-0002-7278-3046), Михаил Сергеевич Кузнецов (ORCID 0000-0002-0485-7744), Николай Викторович Лупарев (ORCID 0000-0002-2450-9771), Владимир Давыдович Бланк (ORCID 0000-0002-6070-4080)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: sergey.tarelkin@gmail.com, mikuz@yandex.ru, luparev@gmail.com, blank@tisnum.ru

*Создание элементов силовой алмазной электроники, рассчитанных на высокий интегральный ток, требует использования активных подложек с низким электрическим сопротивлением и низким содержанием дефектов кристаллической решетки. Наиболее перспективным материалом для создания таких подложек является легированный бором алмаз, выращенный методом температурного градиента при высоком давлении и температуре. Неполная ионизация акцепторных центров в алмазе при комнатной температуре приводит к тому, что степень компенсации данных центров оказывает значительное влияние на концентрацию свободных носителей в материале, а, следовательно, и на его проводимость. В данной работе исследовались температурные зависимости электропроводности и эффекта Холла среднелегированного бором алмаза в разных секторах роста кристалла. Показано, что степень компенсации в секторе роста {111} на 2-3 порядка выше по сравнению с секторами {001} и {311}. В связи с этим электропроводность секторов {001} и {311} оказалась в ~25 раз выше, чем в секторе {111}, при том, что общая концентрация бора в секторе {111} примерно в 10 раз выше. Таким образом, вероятность образования донорных центров в секторах {001} и {311} более чем в 100 раз ниже по сравнению с сектором {111}. Полученные результаты говорят о том, что наиболее перспективным с точки зрения создания электронных устройств являются пластины, вырезанные из секторов {001} и {311}, при условии достижения достаточно высокой концентрации бора и сохранения низкой концентрации доноров.*

**Ключевые слова:** легированный бором алмаз, степень компенсации, электропроводность, эффект Холла, сектора роста, НРНТ

### Для цитирования:

Приходько Д.Д., Тимошенко В.О., Тарелкин С.А., Кузнецов М.С., Лупарев Н.В., Бланк В.Д. Степень компенсации акцепторов в легированном бором НРНТ алмазе в разных секторах роста. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 38–43. DOI: 10.6060/iv kkt.20236610.7y.

### For citation:

Prikhodko D.D., Timoshenko V.O., Tarelkin S.A., Kuznetsov M.S., Luparev N.V., Blank V.D. Compensation ratio of acceptor centers in different growth sectors of boron-doped HPNT diamond. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2023. V. 66. N 10. P. 38–43. DOI: 10.6060/iv kkt.20236610.7y.

## COMPENSATION RATIO OF ACCEPTOR CENTERS IN DIFFERENT GROWTH SECTORS OF BORON-DOPED HPHT DIAMOND

D.D. Prikhodko, V.O. Timoshenko, S.A. Tarelkin, M.S. Kuznetsov, N.V. Luparev, V.D. Blank

Dmitrii D. Prikhodko (ORCID: 0000-0002-6516-6592)\*, Vera O. Timoshenko (ORCID: 0009-0006-6137-864X)  
Technological Institute of Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy per., 9, Dolgoprudny, Moscow Reg., 141701, Russia  
E-mail: dmitrii.prikhodko@phystech.edu, timoshenko.vo@phystech.edu

Sergey A. Tarelkin (ORCID: 0000-0002-7278-3046), Mikhail S. Kuznetsov (ORCID: 0000-0002-0485-7744),  
Nikolay V. Luparev (ORCID: 0000-0002-2450-9771), Vladimir D. Blank (ORCID: 0000-0002-6070-4080)

Technological Institute of Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: sergey.tarelkin@gmail.com, mikuz@yandex.ru, luparev@gmail.com, blank@tisnum.ru

*The creation of power diamond electronics designed for high integral current requires the use of active substrates with low electrical resistance and low content of crystal lattice defects. The most promising material for creating such substrates is boron-doped diamond grown by the temperature gradient method at high pressure and temperature. Partial ionization of acceptor centers in diamond at room temperature leads to the fact that the compensation ratio of these centers has a significant effect on the concentration of free carriers in the material, and, consequently, on its conductivity. In this work, we studied the temperature dependences of the electrical conductivity and the Hall effect of moderately boron-doped diamond in different crystal growth sectors. It is shown that the degree of compensation in the {111} growth sector is 2-3 orders of magnitude higher than in the {001} and {311} sectors. These leads to ~25 times higher electrical conductivity of the {001} and {311} sectors compared to the {111} sector, while the total boron concentration in the {111} sector is about 10 times higher. Thus, the probability of the formation of donor centers in the {001} and {311} sectors is more than 100 times lower than in the {111} sector. The obtained results indicate that the wafers cut from the {001} and {311} sectors are the most promising for creating electronic devices, if the sufficiently high boron concentration is achieved and a low concentration of donors is maintained.*

**Key words:** boron-doped diamond, compensation ratio, electrical conductivity, Hall effect, growth sectors, HPHT

### ВВЕДЕНИЕ

Объемный легированный алмаз используется в качестве активной подложки для создания силовых элементов электроники, например, вертикальных р-і-п, р-п и Шоттки диодов [1-5]. Наличие активной проводящей подложки необходимо для реализации вертикальной геометрии диода, благодаря которой становится возможным достижение прямого тока диода более 5 А [6-8]. В этом случае удельное сопротивление материала подложки определяет падение напряжения на ней в открытом режиме диода и, соответственно, тепловыделения диода. С другой стороны, важно сохранить кристаллическое качество материала подложки, так как дефекты кристаллической решетки могут наследоваться при гомоэпитаксиальном росте других слоев полупроводниковой структуры [9] и привести к ухудшению характеристик устройства

[10-11]. Кроме того, повышение концентрации структурных дефектов может привести к падению подвижности свободных носителей заряда и, следовательно, к падению электропроводности материала. Таким образом, важной задачей для алмазной электроники является развитие методов роста легированного алмаза для достижения оптимальных характеристик материала.

Акцепторный центр, образуемый атомом бора в позиции замещения в алмазе, имеет энергию ионизации ~370 мэВ [12]. Большая энергия ионизации приводит к тому, что в легированном бором алмазе при комнатной температуре не достигается полная ионизация примесных центров. В таком случае степень компенсации акцепторных центров оказывает сильное влияние на концентрацию свободных носителей в материале, а, следовательно, и на его проводимость. Рекордные значения прово-

димости легированного бором алмаза были достигнуты благодаря снижению степени компенсации до значений  $\sim 10^{-5}$  [13]. Также авторами описан способ определения степени компенсации основной легирующей примеси по температурной зависимости концентрации свободных носителей заряда, которую можно экспериментально измерить при помощи измерения эффекта Холла.

В данной работе исследовался легированный бором алмаз, выращенный методом температурного градиента при высоком давлении и температуре (TG-НРНТ). Такой метод синтеза позволяет получать объемные монокристаллы алмаза с минимальным содержанием структурных дефектов [14-16]. Основной особенностью НРНТ алмаза является присутствие ростовых секторов в кристалле. Они возникают из-за разных скоростей роста и разной вероятности захвата примесей разными гранями растущего кристалла. Секториальность роста легированного бором алмаза и способ идентификации ростовых секторов описан в работах [17-19]. Важным с точки зрения электрических свойств материала в данном случае является то, что разные ростовые сектора кристалла могут содержать разное количество примесей, как основных – акцепторов, так и компенсирующих – доноров, а также разное количество структурных дефектов. Таким образом, в данной работе были исследованы электрофизические свойства легированного бором алмаза в зависимости от ростового сектора кристалла, выращенного методом TG-НРНТ.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

##### Образцы

Объемные кристаллы легированного бором алмаза были выращены в камерах высокого давления методом температурного градиента при высоком давлении и температуре (TG-НРНТ) в ростовой среде Fe-Al-C-B. Алюминий добавлялся в ростовую среду в качестве геттера азота. Легирование бором происходило за счет добавления аморфного порошка бора в ростовую среду. Добавка бора осуществлялась с расчетом на концентрацию бора в алмазе в диапазоне  $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Соотношение  $[B]/[C]$  в ростовой среде во всех синтезах составляло  $\sim 0,1\%$ . Более точно концентрация бора в образцах была определена по температурной зависимости эффекта Холла.

Образцы легированного бором алмаза, использованные для проведения эксперимента, представляли собой квадратные плоскопараллельные пластины, вырезанные из объемных монокристал-

лов алмаза. Образцы вырезались из одного ростового сектора –  $\{001\}$ ,  $\{311\}$  или  $\{111\}$ . Толщина пластин составляла 300-400 мкм, а линейный размер от 2,5 до 4 мм. Пластины были механически отполированы с двух сторон.

Контроль расположения ростовых секторов в заготовках осуществлялся при помощи исследования флуоресценции при возбуждении излучением УФ-диапазона. Изображения флуоресценции были получены с помощью прибора DiamondView™. Схема расположения ростовых секторов и пример УФ флуоресценции пластины из НРНТ алмаза представлены на рис. 1.

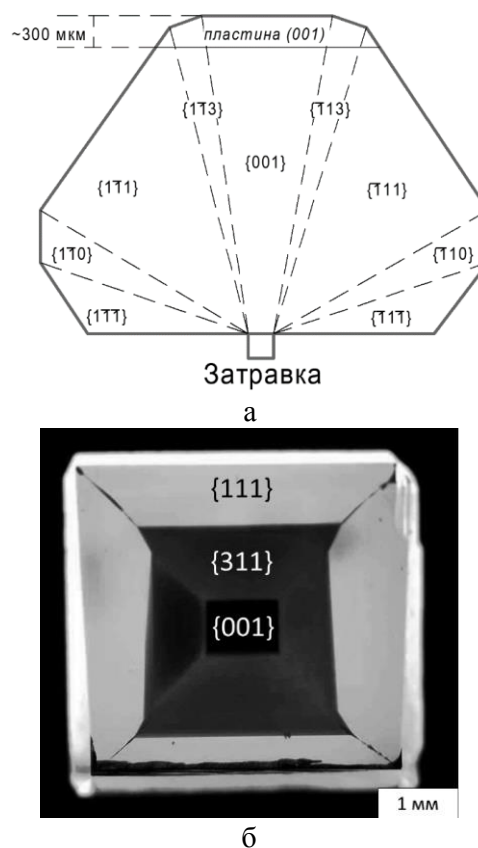


Рис. 1. а) Схема расположения секторов роста в НРНТ кристалле; б) пример УФ флуоресценции пластины из легированного бором НРНТ алмаза с указанием ростовых секторов Fig. 1. a) Scheme of growth sectors in an HPNT crystal; б) an example of UV fluorescence of a boron-doped HPNT diamond plate with indicated growth sectors

Электрические контакты на алмазных образцах изготавливались при помощи магнетронного напыления металлов. Для получения омического контакта на алмаз напылялся титан (Ti), затем проводился отжиг для образования слоя карбида титана, а затем напылялась платина (Pt). Форма и расположение контактов задавалась при помощи металлических теневак масок.

### Экспериментальное оборудование

Исследование электропроводности и эффекта Холла проводилось с использованием установки LakeShore Hall Measurement System 7700A в диапазоне температур 100-700 К. Измерения при температурах ниже комнатной проводились при помощи заливания жидкого азота в измерительную камеру и установки в нее вставки с образцом. Измерения эффекта Холла проводились в магнитном поле 1 Т.

### Обработка результатов

Температурные зависимости холловской концентрации свободных носителей заряда аппроксимировались путем численного решения распределения Ферми с условием электронейтральности с учетом наличия донорных и акцепторных центров. Энергия ионизации акцепторов принималась за 0,370 эВ [12]. Энергия ионизации доноров не оказывает заметного влияния на исследуемые зависимости, поэтому мы фактически находили концентрацию любых донорных центров. Концентрации как доноров, так и акцепторов были варьируемыми параметрами, которые определялись из аппроксимации. Более подробно данная модель описана в работах [13, 20].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены температурные зависимости холловской концентрации свободных носителей в исследованных образцах и результат аппроксимации этих зависимостей теоретической кривой. При помощи аппроксимации были определены концентрации акцепторов – бора и доноров –

азота и из них рассчитаны степени компенсации. Результаты собраны в таблице.

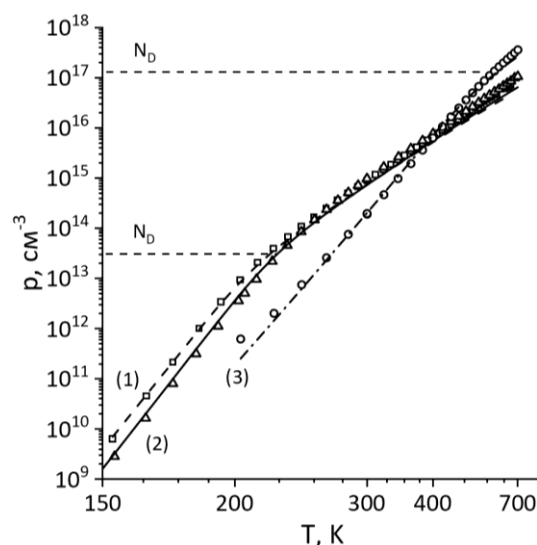


Рис. 2. Измеренные температурные зависимости холловской концентрации свободных носителей (точки) и их аппроксимации распределением Ферми (линии) для образцов 1) #2-3\_1\_VDP, вырезанного из сектора {001}; 2) #3-4\_2\_VPD, вырезанного из сектора {311}; 3) #4-4\_5\_cross, вырезанного из сектора {111}. Место изменения наклона зависимости от  $E_i$  к  $E_i/2$  соответствуют концентрации компенсирующих донорных центров

Fig. 2. Measured temperature dependences of the Hall concentration of free carriers (points) and their approximation by the Fermi distribution (lines) for samples 1) #2-3\_1\_VDP, cut out from sector {001}; 2) #3-4\_2\_VPD cut from sector {311}; 3) #4-4\_5\_cross cut from sector {111}. The point of change in the slope of a dependence from  $E_i$  to  $E_i/2$  corresponds to the concentration of compensating donor centers

### Таблица

Концентрации акцепторных и донорных примесных центров в исследованных образцах, определенных из аппроксимации температурных зависимостей холловской концентрации свободных носителей заряда. Также приведены измеренные значения концентрации свободных носителей, удельного сопротивления и холловской подвижности при 300 К. Погрешность определения концентраций акцепторных центров составляет ~30%, а донорных центров – ~50%

**Table.** Concentrations of acceptor and donor impurity centers in the studied samples, determined from the approximation of the temperature dependences of the Hall concentration of free charge carriers. The measured values of the concentration of free carriers, resistivity, and Hall mobility at 300 K are also given. The error in determining the concentrations of acceptor centers is ~30%, and of donor centers, ~50%

Образец	Сектор роста	$N_A$ , $\text{cm}^{-3}$	$N_D$ , $\text{cm}^{-3}$	$N_D/N_A$	$\rho_H$ (300 K), $\text{cm}^{-3}$	$\rho$ (300 K), Ом·см	$\mu_H$ , $\text{cm}^2/\text{Vs}$
#2-3_1_VDP	{001}	$3 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{13}$	$10^{-4}$	$9 \cdot 10^{14}$	4,7	1480
#3-4_2_VPD	{311}	$4 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{13}$	$10^{-4}$	$1 \cdot 10^{15}$	4,9	1380
#4-4_5_cross	{111}	$4 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{17}$	0,05	$2 \cdot 10^{14}$	136	230

Полученные концентрации примесных центров показали, что в секторах роста {001} и {311} содержится приблизительно на 3-4 порядка меньше донорных центров по сравнению с сектором {111}, и степень компенсации в этих секторах

на 2-3 порядка меньше. Таким образом, вероятность образования донорных центров в секторе {111} более чем в 1000 раз выше по сравнению с секторами {001} и {311}. Наиболее вероятным донорным центром является азот в позиции замеще-

ния – С-центр, который является глубоким донором с энергией ионизации в 1,7 эВ [21].

Важным фактом является то, что ни для одного из образцов не достигается полная ионизация примеси при комнатной температуре. Из таблицы явно видно, насколько сильное влияние оказывает компенсация основных примесных центров на концентрацию свободных носителей в таком случае. Так в секторе роста {111} концентрация свободных носителей (дырок) при комнатной температуре примерно в 5 раз ниже, чем в секторах {001} и {311}, несмотря на то, что концентрация акцепторных центров в секторе {111} в 10 раз выше.

Далее сравним удельное сопротивление материала из разных секторов роста. На рис. 3 представлены зависимости удельного сопротивления исследованных образцов от температуры. Из графика видно, что удельное сопротивление алмаза из сектора {111} превышает удельное сопротивление алмаза из секторов {001} и {311} в диапазоне температур 200-400 К. Именно данный диапазон температур наиболее интересен с точки зрения изготовления элементов электроники.

Значения удельного сопротивления при комнатной температуре приведены в таблице. Разница составляет приблизительно 25 раз и превышает отличие в концентрации свободных носителей заряда, что говорит о том, что подвижность свободных носителей заряда в секторе {111} также хуже по сравнению с секторами {001} и {311}. Падение подвижности связано, вероятно, с большей концентрацией электрически активных акцепторных и донорных центров.

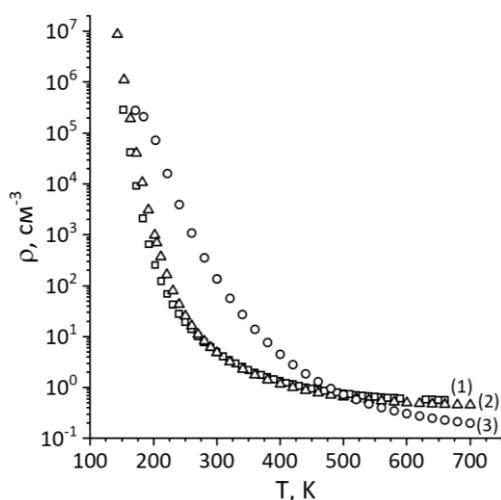


Рис. 3. Измеренные температурные зависимости удельного сопротивления образцов 1) #2-3\_1\_VDP, 2) #3-4\_2\_VPD, 3) #4-4\_5\_cross

Fig. 3. Measured temperature dependences of sample resistivity 1) #2-3\_1\_VDP, 2) #3-4\_2\_VPD, 3) #4-4\_5\_cross

## ВЫВОДЫ

В результате исследований было показано, что сектора {001} и {311} в монокристаллическом легированном бором алмазе, выращенном методом TG-HPHT, обеспечивают более чем в 100 раз меньшую компенсацию акцепторных центров по сравнению с сектором роста {111}, благодаря чему достигается приблизительно в 5 раз большая концентрация свободных носителей заряда при комнатной температуре. Достигнутая степень компенсации  $\sim 10^{-4}$  является рекордной для HPHT алмаза.

Электропроводность алмаза в секторах {001} и {311} при комнатной температуре в 25 раз выше по сравнению с сектором {111}, что объясняется большей концентрацией и подвижностью свободных носителей заряда.

Таким образом можно сделать вывод о том, что наиболее перспективным материалом с точки зрения использования в качестве активной подложки для алмазной электроники является алмаз из секторов роста {001} и {311}. Дальнейшее развитие технологий синтеза необходимо направить на увеличение концентрации бора в данных секторах роста при сохранении их размера, кристаллического качества и низкой концентрации донорных центров.

## БЛАГОДАРНОСТИ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

*Экспериментальная работа выполнена при инструментальной поддержке Центра коллективного пользования «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов» ФГБНУ ТИСНУМ.*

*The present work was carried out on FSBI TISNCM Shared-Use Equipment Center “Research of Nanostructured, Carbon and Superhard Materials” equipment.*

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

## ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Umezawa H.** // *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2018. V. 78. P. 147–156. DOI: 10.1016/j.mssp.2018.01.007.
2. **Araujo D., Suzuki M., Lloret F., Alba G., Villar P.** // *Materials.* 2021. V. 14. P. 7081. DOI: 10.3390/ma14227081.
3. **Shikata S.** // *Diamond Relat. Mater.* 2016. V. 65. P. 168–175. DOI: 10.1016/j.diamond.2016.03.013.

4. **Буга С.Г., Галкин А.С., Кузнецов М.С., Корнилов Н.В., Лупарев Н.В., Приходько Д.Д., Тарелкин С.А., Бланк В.Д.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 27-33.  
**Buga S.G., Galkin A.S., Kuznetsov M.S., Kornilov N.V., Luparev N.V., Prikhodko D.D., Tarelkin S.A., Blank V.D.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 27-33 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.7y.
5. **Matsumoto T., Mukose T., Makino T., Takeuchi D., Yamasaki S., Inokuma T., Tokuda N.** // *Diamond Relat. Mater.* 2017. V. 75. P. 152–154. DOI: 10.1016/j.diamond.2017.03.018.
6. **Blank V.D., Bormashov V.S., Tarelkin S.A., Buga S.G., Kuznetsov M.S., Teteruk D.V., Kornilov N.V., Terentiev S.A., Volkov A.P.** // *Diamond Relat. Mater.* 2015. V 5. P. 32–36. DOI: 10.1016/j.diamond.2015.01.005.
7. **Rouger N., Maréchal A.** // *Energies*. 2019. V. 12. P. 2387. DOI: 10.3390/en12122387.
8. **Umezawa H., Kato Y., Shikata S.** // *Appl. Phys. Expr.* 2013. V. 6. P. 011302. DOI: 10.7567/APEX.6.011302.
9. **Ichikawa K., Shimaoka T., Kato Y., Koizumi S., Teraji T.** // *J. of Appl. Phys.* 2020. V. 128. P. 155302. DOI: 10.1063/5.0021076.
10. **Kono S., Teraji T., Kodama H., Sawabe A.** // *Diamond Relat. Mater.* 2015. V. 59. P. 54–61. DOI: 10.1016/j.diamond.2015.09.006.
11. **Tarelkin S., Bormashov V., Korostylev E., Troschiev S., Teteruk D., Golovanov A., Volkov A., Kornilov N., Kuznetsov M., Prikhodko D., Buga S.** // *Physica Status Solidi (a)*. 2016. V. 213. N 9. P. 2492–2497. DOI: 10.1002/pssa.201533060.
12. **Pavlov S.G., Prikhodko D.D., Tarelkin S.A., Bormashov V.S., Abrosimov N.V., Kuznetsov M.S., Terentiev S.A., Nosukhin S.A., Troschiev S.Yu., Blank V.D., Hübers H.-W.** // *Phys. Rev. B*. 2021. V. 104. P. 155201. DOI: 10.1103/PhysRevB.104.155201.
13. **Barjon J., Chikoidze E., Jomard F., Dumont Y., Pinault-Thaury M.-A., Issaoui R., Brinza O., Achard J., Silva F.** // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2012. V. 209. P. 1750–1753. DOI: 10.1002/pssa.201200136.
14. **Shvyd'ko Y., Stoupin S., Blank V., Terentyev S.** // *Nature Photonics*. 2011. V. 5. P. 539–542. DOI: 10.1038/nphoton.2011.197.
15. **Shvyd'ko Y., Blank V., Terentyev S.** // *MRS Bull.* 2017. V. 42. P. 437–444. DOI: 10.1557/mrs.2017.119.
16. **Хмельницкий Р.А., Талипов Н.Х., Чучева Г.В.** Синтетический алмаз для электроники и оптики. Москва: ЗАО «Изд-во ИКАР». 2017. 227 с.  
**Khmelnitsky R.A., Talipov N.Kh., Chucheva G.V.** Synthetic diamond for electronics and optics. Moscow: ZAO "Izdvo IKAR". 2017. 227 p. (in Russian)
17. **Blank V.D., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A., Terentiev S.A., Denisov V.N.** // *Diamond Relat. Mater.* 2007. V. 16. P. 800–804. DOI: 10.1016/j.diamond.2006.12.010.
18. **Sadovoy V., Blank V., Teteruk D., Terentiev S., Kornilov N.** // *J. Surf. Investigat.: X-Ray, Synch. and Neutron Techn.* 2017. V. 11. P. 1101–1107. DOI: 10.1134/S1027451017050366.
19. **Prikhodko D.D., Pavlov S.G., Tarelkin S.A., Bormashov V.S., Kuznetsov M.S., Terentiev S.A., Nosukhin S.A., Troschiev S.Yu., Hübers H.-W., Blank V.D.** // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 102. P. 155204. DOI: 10.1103/PhysRevB.102.155204.
20. **Pernot J., Volpe P.N., Omnès F., Muret P., Teraji T.** // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. P. 205203. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.205203.
21. **Farrer R.G.** // *Solid State Commun.* 1969. V. 7. P. 685–688. DOI: 10.1016/0038-1098(69)90593-6.

Поступила в редакцию 12.05.2023

Принята к опубликованию 07.06.2023

Received 12.05.2023

Accepted 07.06.2023